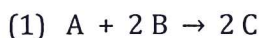


CHIMICA GENERALE CON ELEMENTI DI CHIMICA-FISICA
EDIZIONE A-L

13 febbraio 2019

A2♦ Data la sequenza di reazioni bilanciate



① Quante moli di B servono per preparare 0.622 moli di D? $n_B = 0.933$ mol

② Se dalla reazione di 0.492 moli di A con un eccesso di B si formano 0.813 moli di C che, successivamente, formano 0.435 moli di D, qual è la resa percentuale delle due reazioni e quella della reazione complessiva?

$\eta_1 = 82.6$ % $\eta_2 = 80.3$ % $\eta = 66.3$ %

③ Se si fanno reagire 0.342 moli di A con 0.678 moli di B, qual è il reagente limitante? A B
Calcolare il numero di moli di tutte le specie una volta che siano avvenute le due reazioni, nell'ipotesi in cui le rese percentuali siano quelle calcolate al punto ②.

$n_A = 0.062$ mol $n_B = 0.118$ mol $n_C = 0.111$ mol $n_D = 0.300$ mol
(esprimere tutti i valori con 3 cifre decimali)

A3♦ Calcolare la concentrazione molare di due soluzioni (1 e 2) di H_3PO_4 sapendo che 20.0 mL di ciascuna di esse, trattati con un eccesso di $CaCl_2$, forniscono 425 e 815 mg di $Ca_3(PO_4)_2$, rispettivamente.

$[H_3PO_4]_1 = 0.137$ mol/L $[H_3PO_4]_2 = 0.263$ mol/L

Calcolare inoltre i volumi di queste due soluzioni che è necessario mescolare per preparare 1.500 L di una soluzione 0.185 mol/L di H_3PO_4 , ammettendo che i volumi siano additivi.

$V_1 = 928$ mL $V_2 = 572$ mL

A5♦ L'analisi elementare di un solido organico non volatile ha fornito la seguente composizione percentuale: C 39.99%, H 1.29%, F 34.07%, S 24.65%. Calcolare la formula minima del composto.

C 13 H 5 F 7 S 3

Viene preparata una soluzione sciogliendo 250 mg del solido in 1.250 g di cicloesano (C_6H_{12}). Sapendo che la diminuzione della pressione di vapore della soluzione, rapportata alla pressione di vapore del solvente puro, è $\Delta p/p^\circ = 0.0211$, calcolare la massa molare e quindi la formula molecolare del composto.

$M_r = 781$ g/mol C 26 H 10 F 14 S 6

A6♦ Calcolare il pH di una soluzione di un acido diprotico H_2A di concentrazione 1.72×10^{-3} mol/L, sapendo che la prima ionizzazione acida è completa e che la seconda costante di ionizzazione acida è $K_{a2} = 4.04 \times 10^{-2}$. [Suggerimento: bisogna risolvere l'equazione di 2° grado.]

pH = 2.48

Calcolare inoltre la concentrazione all'equilibrio di tutte le specie indicate:

$[HA^-] = 1.30 \cdot 10^{-4}$ mol/L $[A^{2-}] = 1.59 \cdot 10^{-3}$ mol/L
(esprimere tutti i valori in notazione esponenziale, con 3 cifre significative)

A7♦ Si titolano 25.00 mL di una soluzione del sale NaHA con una soluzione 1.00×10^{-3} mol/L di NaOH. Sapendo che il volume equivalente è di 4.37 mL, calcolare la concentrazione della soluzione.

$$[\text{NaHA}] = \underline{1.75 \cdot 10^{-4}} \text{ mol/L} \quad (\text{esprimere il valore in notazione esponenziale, con 3 cifre significative})$$

Calcolare inoltre il pH al punto equivalente (ossia il pH di una soluzione del sale Na_2A), sapendo che le costanti di ionizzazione acida di H_2A sono $K_{a1} = 3.21 \times 10^{-6}$ e $K_{a2} = 2.02 \times 10^{-9}$. [Suggerimento: bisogna risolvere l'equazione di 2° grado.]

$$\text{pH} = \underline{9.39}$$

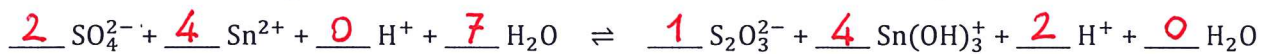
A8♦ Calcolare la solubilità del sale $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$ conoscendo il suo prodotto di solubilità $K_{ps} = 4.74 \times 10^{-19}$, ammettendo di poter trascurare l'idrolisi dello ione fosfato.

$$s = \underline{31.0} \text{ mg/L}$$

A9♦ Determinare a quale temperatura \bar{T} la costante d'equilibrio di una reazione vale 2.02, sapendo che la sua entalpia ed entropia standard sono $\Delta H_r^\circ = 84.0$ kJ e $\Delta S_r^\circ = 105$ J/K. Calcolare inoltre l'energia libera di Gibbs della reazione a questa temperatura.

$$\bar{T} = \underline{847} \text{ K} \quad \Delta G_r(\bar{T}) = \underline{-4.95} \text{ kJ}$$

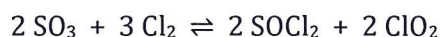
A10♦ Bilanciare la seguente reazione di ossido-riduzione in soluzione acquosa



Conoscendo i potenziali standard di riduzione per le due semireazioni $E^\circ(\text{SO}_4^{2-}|\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) = +0.185$ V e $E^\circ(\text{Sn}(\text{OH})_3^+|\text{Sn}^{2+}) = +0.142$ V, stabilire se la reazione (così com'è scritta) è spontanea (SÌ NO) e calcolarne la costante d'equilibrio.

$$K = \underline{6.5 \cdot 10^5} \quad (\text{esprimere il valore in notazione esponenziale, con 2 cifre significative})$$

B1● ① In un reattore di volume pari a 1.500 L, mantenuto alla temperatura di 60.0°C, viene introdotta una miscela equimolare di SO_3 e Cl_2 gassosi fino a raggiungere la pressione di 1.693 atm. Il reattore viene portato alla temperatura di 100°C e, in presenza di un catalizzatore, avviene la reazione in fase gassosa:



Sapendo che la pressione raggiunta nel reattore all'equilibrio è 1.661 atm, calcolare la resa della reazione e la sua costante d'equilibrio K_p a questa temperatura.

$$\eta (100^\circ\text{C}) = \underline{74.4} \% \quad K_p (100^\circ\text{C}) = \underline{15.1}$$

② La miscela di reazione viene successivamente portata alla temperatura di 150°C e la pressione raggiunta nel reattore all'equilibrio sale a 1.932 atm. Calcolare la resa della reazione e la sua costante d'equilibrio K_p anche a questa temperatura.

$$\eta (150^\circ\text{C}) = \underline{60.9} \% \quad K_p (150^\circ\text{C}) = \underline{1.20}$$

③ Impiegando i valori della costante d'equilibrio determinati a 100°C e a 150°C, calcolare l'entalpia e l'entropia standard per la reazione in esame. Calcolare anche a quale temperatura la reazione cessa di essere spontanea.

$$\Delta H_r^\circ = \underline{-66.4} \text{ kJ} \quad \Delta S_r^\circ = \underline{-155} \text{ J/K} \quad T = \underline{428} \text{ K}$$

B2● Si deve preparare un tampone fosfato a pH 7.05 in grado di rispondere con una variazione di 0.02 unità di pH all'aggiunta di una base forte fino a una concentrazione di 0.0250 mol/L. Sapendo che le tre costanti di ionizzazione acida dell'acido fosforico sono $K_{a1} = 7.21 \times 10^{-3}$, $K_{a2} = 6.02 \times 10^{-8}$ e $K_{a3} = 4.10 \times 10^{-13}$, quali sono l'acido e la base coniugata coinvolti nel funzionamento di questo tampone? Quale deve essere la loro concentrazione?

acido: H_3PO_4 $H_2PO_4^-$ HPO_4^{2-} base coniugata: $H_2PO_4^-$ HPO_4^{2-} PO_4^{3-}

[acido] = 1.341 mol/L [base coniugata] = 0.906 mol/L

(esprimere il valore delle due concentrazioni con 3 cifre decimali)

Calcolare il volume di una soluzione di H_3PO_4 al 50.0% in massa (di densità pari a 1.334 g/mL) e la massa di $K_3PO_4 \cdot H_2O$ che bisogna impiegare per preparare 1.000 L di questo tampone.

$V(H_3PO_4) =$ 176 $\text{ mL} \quad m(K_3PO_4 \cdot H_2O) =$ 242 g

B3● ① Calcolare la solubilità dei sali $PbSO_4$ e PbS_2O_3 in una soluzione satura di entrambi simultaneamente, sapendo che i loro prodotti di solubilità sono $K_{ps}(PbSO_4) = 2.83 \times 10^{-8}$ e $K_{ps}(PbS_2O_3) = 4.00 \times 10^{-7}$, ammettendo di poter trascurare l'idrolisi degli ioni solfato e tiosolfato.

$s(PbSO_4) =$ 13.1 $\text{ mg/L} \quad s(PbS_2O_3) =$ 195 mg/L

② La soluzione satura dei due sali viene impiegata per preparare un semielemento $PbSO_4|PbS_2O_3$ che, accoppiato al semielemento $Sn(OH)_3^+|Sn^{2+}$ (in cui l'attività di tutte le specie sia unitaria), realizza una cella galvanica basata sulla reazione di ossido-riduzione descritta nell'esercizio A10. Calcolare il potenziale di riduzione del semielemento $PbSO_4|PbS_2O_3$ tamponato a pH 6.50 e il potenziale della cella. In queste condizioni, quale semielemento funziona da catodo? $PbSO_4|PbS_2O_3$ $Sn(OH)_3^+|Sn^{2+}$

$E(PbSO_4|PbS_2O_3) =$ -0.336 $\text{ V} \quad \Delta E =$ 0.478 V

③ Dopo aver ricavato un'espressione generale del tipo $E = a + b \text{ pH}$ che consenta di calcolare il potenziale del semielemento $PbSO_4|PbS_2O_3$ in funzione del pH, calcolare per quale valore di pH la cella galvanica descritta al punto ② presenta un potenziale di 0.500 V.

$a =$ 0.14422 $\text{ V} \quad b =$ -0.07395 $\text{ V} \quad \text{pH} =$ 6.79

(a e b vanno espressi con 5 cifre decimali)

Usare esclusivamente questi valori delle masse atomiche, delle costanti fisiche e dei fattori di conversione.

1 H 1.008																	2 He 4.003
3 Li 6.941	4 Be 9.012											5 B 10.81	6 C 12.01	7 N 14.01	8 O 16.00	9 F 19.00	10 Ne 20.18
11 Na 22.99	12 Mg 24.31											13 Al 26.98	14 Si 28.09	15 P 30.97	16 S 32.07	17 Cl 35.45	18 Ar 39.95
19 K 39.10	20 Ca 40.08	21 Sc 44.96	22 Ti 47.88	23 V 50.94	24 Cr 52.00	25 Mn 54.94	26 Fe 55.85	27 Co 58.93	28 Ni 58.69	29 Cu 63.55	30 Zn 65.39	31 Ga 69.72	32 Ge 72.61	33 As 74.92	34 Se 78.96	35 Br 79.90	36 Kr 83.80
37 Rb 85.47	38 Sr 87.62	39 Y 88.91	40 Zr 91.22	41 Nb 92.91	42 Mo 95.94	43 Tc (98)	44 Ru 101.1	45 Rh 102.9	46 Pd 106.4	47 Ag 107.9	48 Cd 112.4	49 In 114.8	50 Sn 118.7	51 Sb 121.8	52 Te 127.6	53 I 126.9	54 Xe 131.3
55 Cs 132.9	56 Ba 137.3	57 La 138.9	72 Hf 178.5	73 Ta 180.9	74 W 183.9	75 Re 186.2	76 Os 190.2	77 Ir 192.2	78 Pt 195.1	79 Au 197.0	80 Hg 200.6	81 Tl 204.4	82 Pb 207.2	83 Bi 209.0	84 Po (209)	85 At (210)	86 Rn (222)

$$R = 0.082057 \text{ (L atm)/(K mol)} = 8.3145 \text{ J/(K mol)}$$

$$F = 96485 \text{ C/mol}$$

$$0^\circ\text{C} = 273.15 \text{ K}$$

$$1 \text{ atm} = 760 \text{ mmHg} = 101.325 \text{ kPa} \quad 1 \text{ bar} = 100 \text{ kPa}$$

$$T^\circ = 298.15 \text{ K} \quad p^\circ = 1 \text{ atm}$$

A2 ① $n_c = \frac{3}{2} n_D$ $n_B = n_c = \frac{3}{2} n_D = \frac{3}{2} 0.622 = 0.933 \text{ mol}$

② $\eta_1 = \frac{n_c \text{ effettive}}{n_c \text{ teoriche}} = \frac{n_c}{2 n_A} = \frac{0.813}{2 \cdot 0.492} = 82.6\%$

$\eta_2 = \frac{n_D \text{ effettive}}{n_D \text{ teoriche}} = \frac{n_D}{\frac{2}{3} n_c} = \frac{3}{2} \frac{n_D}{n_c} = \frac{3}{2} \frac{0.435}{0.813} = 80.3\%$

$\eta = \frac{n_D \text{ effettive}}{n_D \text{ teoriche da A}} = \frac{n_D}{\frac{4}{3} n_A} = \frac{3}{4} \frac{n_D}{n_A} = \frac{3}{4} \frac{0.435}{0.492} = 66.3\%$

ma anche $\eta = \eta_1 \cdot \eta_2 = 0.826 \cdot 0.803 = 66.3\%$

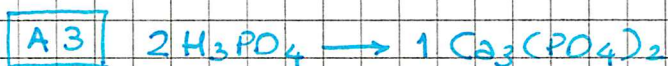
③ Dato che $2 n_A > n_B$, B è il reagente limitante

$n_A \text{ finali} = n_A - \frac{n_B}{2} \eta_1 = 0.342 - \frac{0.678}{2} \cdot 0.826 = 0.062 \text{ mol}$

$n_B \text{ finali} = n_B (1 - \eta_1) = 0.678 \cdot (1 - 0.826) = 0.118 \text{ mol}$

$n_c \text{ finali} = n_B \eta_1 (1 - \eta_2) = 0.678 \cdot 0.826 \cdot (1 - 0.803) = 0.111 \text{ mol}$

$n_D \text{ finali} = n_B \eta_1 \frac{2}{3} \eta_2 = 0.678 \cdot 0.826 \cdot \frac{2}{3} \cdot 0.803 = 0.300 \text{ mol}$ (5)



$[\text{H}_3\text{PO}_4]_1 = \frac{2 m_1 / M_r}{V_1} = \frac{2 \cdot 425 / 310.18}{20} = 0.137 \text{ mol/L}$

$[\text{H}_3\text{PO}_4]_2 = \text{idem} = 0.263 \text{ mol/L}$

$$\begin{cases} C = \frac{C_1 V_1 + C_2 V_2}{V} \\ V = V_1 + V_2 \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} V_1 = V \cdot \frac{C - C_2}{C_1 - C_2} \\ V_2 = V \cdot \frac{C - C_1}{C_2 - C_1} \end{cases}$$

$V_1 = \frac{1500 \cdot (0.185 - 0.263)}{0.137 - 0.263} = 928 \text{ mL}$

$V_2 = \frac{1500 \cdot (0.185 - 0.137)}{0.263 - 0.137} = 572 \text{ mL}$

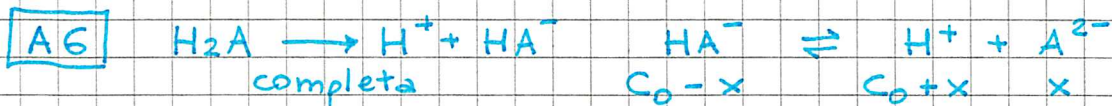
A5

C	39.99	/Mr	3.329...	/	4.322...	x3	13	$\text{C}_{13}\text{H}_5\text{F}_7\text{S}_3$
H	1.29	\Rightarrow	1.279...	\Rightarrow	1.664...	\Rightarrow	5	
F	34.07		1.793...	più	2.332...		7	
S	24.65		0.768...	piccolo	1		3	

$\frac{\Delta P}{p^0} = \frac{P^0 - P}{p^0} = 1 - \frac{P}{p^0} = 1 - x_S = x_M$ M = molecola S = solvente

da $\frac{x_S}{x_M} = \frac{n_S}{n_M} = \frac{m_S}{M_S} \cdot \frac{M_M}{m_M}$ ricavo $M_M = \frac{x_S}{x_M} \cdot \frac{m_M}{m_S} \cdot M_S$

$M_M = \frac{1 - 0.0211}{0.0211} \cdot \frac{250}{1250} \cdot 84.156 = 781 \text{ g/mol}$ $\text{C}_{26}\text{H}_{10}\text{F}_{14}\text{S}_6$



$$K_{a2} = \frac{(C_0 + x) \cdot x}{C_0 - x} \Rightarrow x = \frac{-K_{a2} - C_0 + \sqrt{[(K_{a2} + C_0)^2 + 4K_{a2}C_0]}}{2}$$

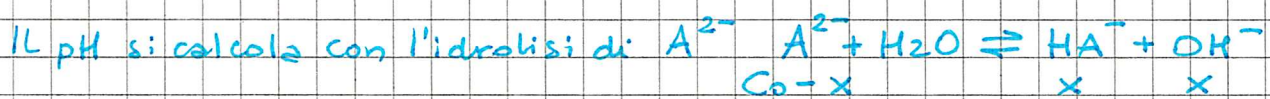
$$C_0 = 1.72 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L} \quad K_{a2} = 4.04 \cdot 10^{-2} \rightarrow x = 1.59 \cdot 10^{-3}$$

$$[\text{H}^+] = C_0 + x = 3.31 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L} \rightarrow \text{pH} = 2.48$$

$$[\text{HA}^-] = C_0 - x = 1.30 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L} \quad [\text{A}^{2-}] = x = 1.59 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$$

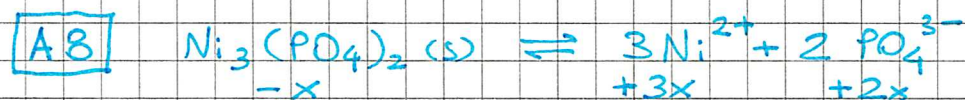
$$\boxed{A7} \quad [\text{Na}_2\text{HA}] = [\text{NaOH}] \cdot \frac{V_{\text{NaOH}}}{V_{\text{NaHA}}} = 1 \cdot 10^{-3} \cdot \frac{4.37}{25} = 1.75 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$$

$$[\text{Na}_2\text{A}] = \frac{[\text{Na}_2\text{HA}] \cdot V_{\text{NaHA}}}{V_{\text{NaHA}} + V_{\text{NaOH}}} = \frac{1.75 \cdot 10^{-4} \cdot 25}{25 + 4.37} = 1.49 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$$



$$\frac{K_w}{K_{a2}} = \frac{x^2}{C_0 - x} \rightarrow x = \frac{-K_w/K_{a2} + \sqrt{[(K_w/K_{a2})^2 + 4C_0 K_w/K_{a2}]}}{2}$$

$$[\text{H}^+] = \frac{K_w}{x} = 4.04 \cdot 10^{-10} \text{ mol/L} \quad \text{pH} = 9.39$$



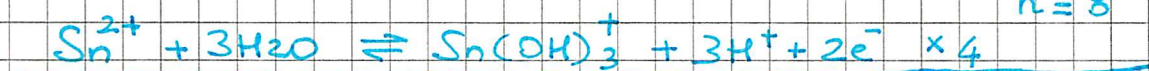
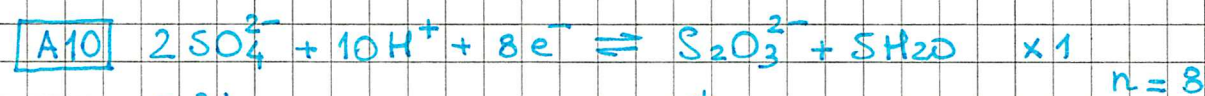
$$K_{ps} = (3x)^3 (2x)^2 = 108x^5 \quad x = \sqrt[5]{\frac{K_{ps}}{108}} = 8.48 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$$

$$S = M_r \cdot x = 366.01 \cdot 8.48 \cdot 10^{-5} \cdot 1000 = 31.0 \text{ mg/L}$$

$$\boxed{A9} \quad \Delta H_r^\ominus - \bar{T} \Delta S_r^\ominus = \Delta G_r(\bar{T}) = -RT \ln K$$

$$\text{da cui: } \bar{T} = \frac{\Delta H_r^\ominus}{\Delta S_r^\ominus - R \ln K} = \frac{84000}{105 - 8.3145 \ln 2.02} = 847 \text{ K}$$

$$\Delta G_r(847 \text{ K}) = \Delta H_r^\ominus - \bar{T} \Delta S_r^\ominus = 84 - \frac{105 \cdot 847}{1000} = -4.95 \text{ kJ}$$



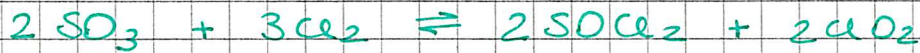
$$\Delta E = E_{\text{red}}^\ominus - E_{\text{ox}}^\ominus = +0.185 - 0.142 = +0.043 \text{ V} \quad \text{spontanea}$$

$$K = \exp(\Delta E^\ominus n F / RT) = \exp(0.043 \cdot 8 \cdot 96485 / 8.3145 \cdot 298.15) = 65 \cdot 10^5$$

B1 Si calcolano le moli iniziali e all'equilibrio a 100°C

$$n_i = \frac{p_i V}{RT_i} = \frac{1.693 \cdot 1.5}{0.082057 \cdot 333.15} = 0.0928 \text{ mol}$$

$$n_f = \frac{p_f V}{RT_f} = \frac{1.661 \cdot 1.5}{0.082057 \cdot 373.15} = 0.0813 \text{ mol}$$



i	$n_i/2$	$n_i/2$		
Δ	$-2x$	$-3x$	$+2x$	$+2x$
f	$n_i/2 - 2x$	$n_i/2 - 3x$	$2x$	$2x$

$$n_f = \frac{n_i}{2} - 2x + \frac{n_i}{2} - 3x + 2x + 2x = n_i - x$$

$$x = n_i - n_f = 0.0928 - 0.0813 = 0.0115 \text{ mol}$$

Il reagente limitante è Cl_2 .

$$\eta = \frac{n_{\text{SOCl}_2 \text{ effettive}}}{n_{\text{SOCl}_2 \text{ teoriche}}} = \frac{n_{\text{SOCl}_2, f}}{n_{\text{Cl}_2, i} \cdot \frac{2}{3}} = \frac{2x}{\frac{n_i}{2} \cdot \frac{2}{3}} = \frac{6x}{n_i} = 74.4\% \quad (7)$$

$$K_p = \frac{n_{\text{SOCl}_2}^2 \cdot n_{\text{Cl}_2\text{O}}^2}{n_{\text{SO}_3}^2 \cdot n_{\text{Cl}_2}^3} \cdot \left(\frac{p_f}{n_f}\right)^{\Delta\nu} = \frac{(2x)^2 (2x)^2}{\left(\frac{n_i}{2} - 2x\right)^2 \left(\frac{n_i}{2} - 3x\right)^3} \left(\frac{n_f}{p_f}\right) = 15.1$$

Si ripetono gli stessi calcoli a 150°C e si trova $\eta = 60.9\%$, $K_p = 1.20$

Dall'equazione di van 't Hoff $\ln \frac{K_1}{K_2} = \frac{\Delta H_r^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)$ si ricava

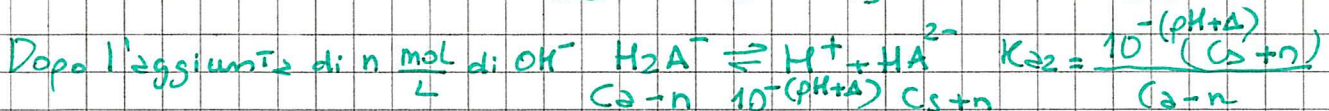
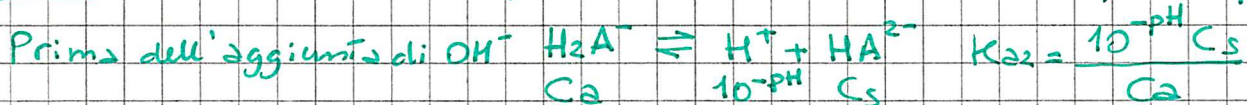
$$\Delta H_r^\circ = \frac{R \ln(K_1/K_2)}{1/T_1 - 1/T_2} = \frac{8.3145 \ln(15.1/1.2) \cdot 10^{-3}}{1/423.15 - 1/373.15} = -66.4 \text{ kJ}$$

$\Delta H_r^\circ - T_1 \Delta S_r^\circ (= \Delta G_r(T_1)) = -RT_1 \ln K(T_1)$ da cui

$$\Delta S_r^\circ = \frac{\Delta H_r^\circ}{T_1} + R \ln K(T_1) = \frac{-66400}{373.15} + 8.3145 \ln(15.1) = -155 \frac{\text{J}}{\text{K}}$$

La T a cui $\Delta G_r = 0$ è $T = \frac{\Delta H_r^\circ}{\Delta S_r^\circ} = \frac{-66400}{-155} = 428 \text{ K}$

B2 Si tratta di un tampone basato sulla K_{a2} $\text{H}_2\text{PO}_4^- / \text{HPO}_4^{2-}$



Ricavo C_a dalla prima equazione, sostituisco nella seconda e risolvo per C_s .

$$C_a = \frac{10^{-\text{pH}} C_s}{K} \quad 10^{-\text{pH}} \frac{10^{-\Delta}}{C_s + n} = K C_a - K n$$

$$10^{-pH} \frac{\Delta}{C_2} + 10^{-pH} \frac{\Delta}{n} = K \frac{10^{-pH} C_2}{K} - Kn = 10^{-pH} C_2 - Kn$$

$$C_2 10^{-pH} (10^{-\Delta} - 1) = -n (K + 10^{-pH} 10^{-\Delta})$$

$$| = -n 10^{-pH} \left(\frac{K}{10^{-pH}} + 10^{-\Delta} \right)$$

$$| = -n 10^{-pH} (K 10^{pH} + 10^{-\Delta})$$

$$C_2 (1 - 10^{-\Delta}) = n (10^{pH} K + 10^{-\Delta})$$

$$C_2 = n \frac{10^{pH} K + 10^{-\Delta}}{1 - 10^{-\Delta}} = 0.025 \frac{10^{7.05} \cdot 6.02 \cdot 10^{-8} + 10^{-0.02}}{1 - 10^{-0.02}} = 0.906 \text{ mol/L}$$

$$C_2 = \frac{10^{-pH} C_1}{K} = \frac{10^{-7.05} \cdot 0.906}{6.02 \cdot 10^{-8}} = 1.341 \text{ mol/L}$$

Per trovare le moli di H_3PO_4 e di K_3PO_4 che servono per preparare il tampone, imposto il bilancio di massa del P e del K.

$$n H_3PO_4 + n K_3PO_4 (= n P =) (C_2 + C_1) \cdot V$$

$$3n K_3PO_4 (= n K =) (C_2 + 2C_1) V$$

⑧

$$\text{da cui } n K_3PO_4 = \frac{(C_2 + 2C_1) V}{3} = 1.051 \text{ mol}$$

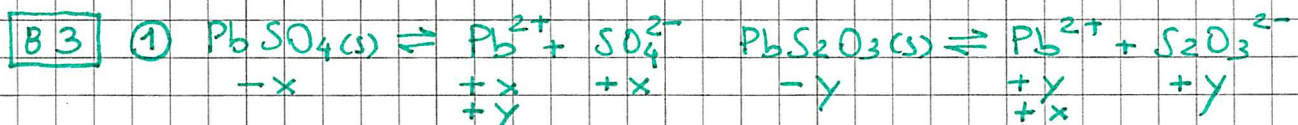
$$n H_3PO_4 = (C_2 + C_1) V - \frac{(C_2 + 2C_1) V}{3} = \frac{(2C_2 + C_1) V}{3} = 1.196 \text{ mol}$$

Le moli di H_3PO_4 sono contenute in :

$$V = \frac{n H_3PO_4 \cdot M_r}{C_{\text{m/m}} \cdot \rho} = \frac{1.196 \cdot 97.994}{0.5 \cdot 1.334} = 176 \text{ mL}$$

Le moli di K_3PO_4 sono contenute in :

$$m = n K_3PO_4 \cdot M_r(K_3PO_4 \cdot H_2O) = 1.051 \cdot 230.286 = 242 \text{ g}$$



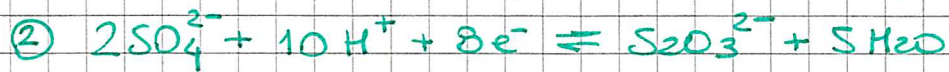
$$\begin{cases} K_{SO_4} = (x+y)x \\ K_{S_2O_3} = (x+y)y \end{cases} \rightarrow \frac{y}{x} = \frac{K_{S_2O_3}}{K_{SO_4}}$$

$$K_{SO_4} = (x+y)x = x \left(1 + \frac{y}{x}\right) x = x^2 \frac{K_{SO_4} + K_{S_2O_3}}{K_{SO_4}}$$

$$x^2 = \frac{K_{SO_4}^2}{K_{SO_4} + K_{S_2O_3}} \rightarrow x = \frac{K_{SO_4}}{\sqrt{K_{SO_4} + K_{S_2O_3}}} \quad y = \frac{K_{S_2O_3}}{\sqrt{K_{SO_4} + K_{S_2O_3}}}$$

$$S(\text{PbSO}_4) = M \cdot x = 303.27 \frac{2.83 \cdot 10^{-8} \cdot 1000}{\sqrt{[2.83 \cdot 10^{-8} + 4 \cdot 10^{-7}]}} = 13.1 \text{ mg/L}$$

$$S(\text{PbS}_2\text{O}_3) = M \cdot y = 319.34 \frac{4 \cdot 10^{-7} \cdot 1000}{\sqrt{[2.83 \cdot 10^{-8} + 4 \cdot 10^{-7}]}} = 195 \text{ mg/L}$$



$$E = E^\ominus - \frac{RT}{8F} \ln \frac{[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]}{[\text{SO}_4^{2-}]^2 [\text{H}^+]^{10}}, \text{ sostituendo: valori di}$$

$$[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}] = y = 6.11 \cdot 10^{-4} \frac{\text{mol}}{\text{L}} \quad [\text{SO}_4^{2-}] = x = 4.32 \cdot 10^{-5} \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

$$[\text{H}^+] = 10^{-\text{pH}} = 3.16 \cdot 10^{-7} \frac{\text{mol}}{\text{L}} \text{ si trova:}$$

$$E = +0.185 - \frac{8.3145 \cdot 298.15}{8 \cdot 96485} \ln \frac{6.11 \cdot 10^{-4}}{(4.32 \cdot 10^{-5})^2 \cdot (3.16 \cdot 10^{-7})^{10}} = -0.336 \text{ V}$$

$E(\text{PbSO}_4/\text{PbS}_2\text{O}_3) < E^\ominus(\text{Sn}(\text{OH})_3^+/\text{Sn}^{2+})$ quindi il catodo è lo stagno.

$$\Delta E = E_{\text{catodo}} - E_{\text{anodo}} = +0.142 + 0.336 = 0.478 \text{ V}$$

$\textcircled{3}$ Riscrivo E in funzione delle Kps e del pH:

$$\begin{aligned} E &= E^\ominus - \frac{RT}{8F} \left(\ln \frac{[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]}{[\text{SO}_4^{2-}]^2} + \ln [\text{H}^+]^{-10} \right) \\ &= E^\ominus - \frac{RT}{8F} \left(\ln \frac{K_{\text{S}_2\text{O}_3} \sqrt{K_{\text{SO}_4} + K_{\text{S}_2\text{O}_3}}}{K_{\text{SO}_4}^2} + \frac{\ln(10) \log [\text{H}^+]^{-10}}{\ln(10) \cdot 10 \cdot \text{pH}} \right) \\ &= E^\ominus - \frac{RT}{8F} \ln \frac{K_{\text{S}_2\text{O}_3} \sqrt{K_{\text{SO}_4} + K_{\text{S}_2\text{O}_3}}}{K_{\text{SO}_4}^2} - \frac{5}{4} \frac{RT \ln(10)}{F} \text{pH} \\ &\quad a = 0.14422 \quad b = -0.07395 \end{aligned}$$

$$E(\text{PbSO}_4/\text{PbS}_2\text{O}_3) = (0.14422 - 0.07395 \text{ pH}) \text{ V}$$

$$0.5 \text{ V} = E^\ominus(\text{Sn}(\text{OH})_3^+/\text{Sn}^{2+}) - (a + b \text{ pH})$$

$$\rightarrow \text{pH} = \frac{0.5 - E^\ominus + a}{(-b)} = \frac{0.5 - 0.142 + 0.14422}{0.07395} = 6.79$$